

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-063664

(43)Date of publication of application : 20.03.1987

(51)Int.Cl. C23C 4/12
C21D 1/00

(21)Application number : 60-203924

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
FUJIKI KOSAN KK
NIPPON KENMAZAI KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.09.1985

(72)Inventor : TAMURA SHINICHI
TAIRA HATSUO
UCHIBAYASHI TETSUO
SAKATA KAZUNORI
TAMAMAKI MASAHIRO
FUJII SOICHI

(54) FORMATION OF BUILD-UP RESISTANT COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the sticking of scale to a roll and to prolong the life of the roll by thermally spraying a powdery material contg. Cr₂O₃ on the surface of the roll with a nonreducing plasma jet.

CONSTITUTION: Ar, N₂ or the like mixed with oxygen is used as a working gas to prepare a nonreducing plasma jet. An oxide type powdery material for thermal spraying contg. Cr₂O₃ is thermally sprayed on the surface of a roll for a heat treating furnace with the plasma jet to form a coating contg. ≤0.5wt% metallic Cr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP62-63664

The invention provides a method for forming a build-up-resistant coating on the surface of a roll for a heating furnace by spraying a spray coating powder material of a Cr_2O_3 -containing oxide, involving carrying out the spraying by non-reductive plasma jet using an oxygen-containing gas as working gas and forming a spray coating layer containing 0.5% by weight or less of metal Cr.

Hereinafter, the invention will be described more in detail.

In terms of the density and the adhesiveness of a coating layer, to form a build-up-resistant coating, a plasma spraying method is suitable. The inventors of the invention have found that non-reductive plasma jet using an oxygen-containing gas as a plasma working gas is effective to lower occurrence of conversion of Cr_2O_3 to metal Cr.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-63664

⑬ Int.Cl.⁴

C 23 C 4/12
C 21 D 1/00

識別記号

1 1 5

庁内整理番号

6686-4K
7730-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐ビルドアップ性被覆の形成方法

⑯ 特 願 昭60-203924

⑰ 出 願 昭60(1985)9月14日

⑱ 発 明 者 田 村 信 一

姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑲ 発 明 者 平 初 雄

姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 出 願 人 富士岐工業株式会社

北九州市八幡東区西本町4丁目15番6号

㉒ 出 願 人 日本研磨材工業株式会社

堺市石津北町90番地

㉓ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐ビルドアップ性被覆の形成方法

2. 特許請求の範囲

Cr₂O₃を含有する酸化物系溶射用粉末材料を熱処理炉用ロールの表面に溶射して、耐ビルドアップ性被覆を形成するにあたり、酸黒含有ガスを作動ガスとする非還元性プラズマジェットによって溶射し、金属Cr量が0.5wt%以下の溶射被覆層を形成させることを特徴とする耐ビルドアップ性被覆の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱処理炉用ロールの、金属板、金属管または金属棒等の被熱処理材を支持する面に、スケールの付着を防止する耐ビルドアップ性被覆を形成する方法に関する。

(従来の技術)

熱処理炉用ロールは高温下で熱処理する金属板、金属管または金属棒(以後、被熱処理材)を

支持するので、ロール表面に被熱処理材の微粉やその酸化物が付着、堆積するビルドアップ現象が発生する。ロール表面に発生したビルドアップは被熱処理材の表面に押疵をつけるなど品質に影響を及ぼし、商品価値を著しく低下せしめる。

このため、従来よりロールへのビルドアップ発生防止のために、ロール材質の高級化、水冷方式のロールの採用、セラミックスや炭素材料スリーブの嵌合および各種のセラミックスやサーメット材料を被覆する表面処理の適用などが提案されている。その中で溶射法においてはAl₂O₃、ZrO₂、SiO₂、WC、Cr₃C₂、TiCなどのセラミックス材料およびNi、Cr、Co、Moなどとのサーメット材料を被覆することが提唱されているが未だ耐ビルドアップ性については十分な効果は得られていない。

また、Cr₂O₃(特開昭55-154522号公報)やCr₂O₃-30~70%Al₂O₃(特開昭60-2661号公報)は鉄系金属とのぬれ性が悪く、また反応性が低いため耐ビルドアップ性に優れた

材料であることは公知である。しかし Cr_2O_3 自体は熱的に不安定で、特に $\text{Ar}-\text{H}_2$ や N_2-H_2 を作動ガスとするプラズマジェットのような超高温下で、かつ還元性ガスを含む雰囲気中では Cr_2O_3 は酸素を放出して、 Cr_2O_3 と Cr の共晶組成となり、著しい場合 Cr_2O_3 の量に対して 1~5 重量% の金属 Cr が Cr_2O_3 を含む被覆層の中に生成する。この金属 Cr が原因となりビルドアップが発生し、プラズマ溶射法での Cr_2O_3 を含有する被覆による耐ビルドアップ性の向上は困難であった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は Cr_2O_3 を含有する酸化物系溶射用粉末材料を用いて熱処理炉用ロールの表面に耐ビルドアップ性の優れた被覆を溶射する方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、 Cr_2O_3 を含有する酸化物系溶射用粉末材料を熱処理炉用ロールの表面に溶射して、耐ビルドアップ性被覆を形成するにあたり、酸素含有ガスを作動ガスとする非還元性プラズマジェッ

トによって溶射し、金属 Cr 量が 0.5wt% 以下の溶射被覆層を形成させることを特徴とする耐ビルドアップ性被覆の形成方法を要旨とする。

以下本発明について詳述する。

被覆層の緻密性と密着性の観点から、耐ビルドアップ性被覆の形成にあたってはプラズマ溶射法が適している。本発明者らは Cr_2O_3 からの金属 Cr の発生を低減するためには、プラズマ作動ガスを酸素含有ガスとする非還元性プラズマジェットが有効であることを見出した。

その結果を表 1 に示す。具体的には純度 99 重量% の Cr_2O_3 を O_2 - 0.1 ~ 99.9 体積% Ar 、 O_2 - 0.1 ~ 99.9 体積% N_2 のような酸素含有ガスを作動ガスとするプラズマジェットによって、溶射被覆することにより、被覆層中の、 Cr_2O_3 から発生する金属 Cr 量を 0.5 重量% 以下にすることが可能である。しかし、耐ビルドアップ性被覆として緻密かつ高密着力の被覆を得るためにはプラズマジェットの保温、速さ、効率およびガスの安全性の観点から O_2 ガスの比率をできる限り少なくする方

が好ましく、さらに実用上 O_2 の比率が 0.1 ~ 3 体積% でも目的は十分に達成される。尚、供試材および被覆層中の金属 Cr 量は塩酸可溶 Cr を原子吸光分析にて定量分析した。

次に本発明による被覆層についてのビルドアップ試験の結果を表 2 に示す。このビルドアップ試験は溶射によって被覆した $50\text{mm} \times 30\text{mm} \times 5\text{mm}$ の 2 枚の平板の間にビルドアップ原料をのせて重ね合せ、その上に荷重を加えて、ビルドアップ原料と 2 枚の平板がこすり合うような動きを与え雰囲気 N_2 (95%) - H_2 (5%) に調整し、1000℃ で 5 時間加熱し、冷却後被覆の表面状態を観察した。

Cr_2O_3 を含有する溶射用粉末材料の供試材は純度 99% Cr_2O_3 および 50% Cr_2O_3 - 50% Al_2O_3 の混合材料および固溶体材料の 3 種類を用いた。

以上の実験により Cr_2O_3 を含有する上記 3 種類の供試材では被覆層中の金属 Cr 量が低いほどビルドアップの発生量が小さい。また 3 種類の供試材の内 Cr_2O_3 被覆はビルドアップ試験の結果、皮膜

剝離を生じ、実用上使用できないと判断した。

以下実施例について説明する。

(実施例)

耐熱鋳鋼製ロール表面を表 2 に示す T.P. 614 ~ 17 の被覆を形成し、表面平滑度が $100\mu\text{m}$ 以下になるように研削し、熱処理炉用ロールとした。さらに従来品として耐熱鋳鋼製ロールを用意した。

上記 5 種類の熱処理炉用ロールを実際の鋼板熱処理炉 (温度 800 ~ 1050℃, $\text{N}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中) で 3000 時間使用した結果を表 3 に示す。

(発明の効果)

上記の実施例に示す如く、本発明に係る耐ビルドアップ性被覆はロール寿命延長に貢献するものであるから、産業上裨益するところが極めて大である。

表 1

| T.P. No | 供 試 材 | | プラズマ作動ガス | | 被覆中の 金属Cr量 (重量%) |
|------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|------------------------|
| | 代表組成 | 金属Cr量 (重量%) | ガスの種類 | ガスの比率 (体積%) | |
| 1 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | H ₂ /Ar | 20/80 | 3.25 |
| 2 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 0.1/99.9 | 0.48 |
| 3 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 3/97 | 0.44 |
| 4 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 50/50 | 0.35 |
| 5 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 99.9/0.1 | 0.30 |
| 6 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | H ₂ /N ₂ | 20/80 | 4.83 |
| 7 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 0.1/99.9 | 0.49 |
| 8 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 3/97 | 0.47 |
| 9 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 21/79 | 0.40 |
| 10 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 50/50 | 0.37 |
| 11 | Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 99.9/0.1 | 0.33 |

表 2

| T.P. No | 供 試 材 代表組成 (重量%) | 金属Cr量 (重量%) | プラズマ作動ガス | | 被覆中の 金属Cr量 (重量%) | ビルドアップの 試験結果 |
|------------|--|----------------|--------------------------------|----------------|------------------------|-----------------|
| | | | ガスの種類 | ガスの比率 (体積%) | | |
| 1 | 99Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | H ₂ /Ar | 20/80 | 3.25 | 皮膜ハクリ発生 |
| 3 | 99Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 3/97 | 0.44 | 皮膜ハクリ発生 |
| 8 | 99Cr ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 3/97 | 0.47 | 皮膜ハクリ発生 |
| 12 | 50Cr ₂ O ₃ (混合) 50Al ₂ O ₃ | < 0.01 | H ₂ /Ar | 20/80 | 1.41 | 皮膜ハクリ発生 |
| 13 | 50Cr ₂ O ₃ (混合) 50Al ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /Ar | 3/97 | 0.32 | ビルドアップ発生 小 |
| 14 | 50Cr ₂ O ₃ (混合) 50Al ₂ O ₃ | < 0.01 | O ₂ /N ₂ | 3/97 | 0.35 | ビルドアップ発生 小 |
| 15 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | 0.45 | H ₂ /Ar | 20/80 | 1.00 | ビルドアップ発生 大 |
| 16 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | 0.45 | O ₂ /Ar | 3/97 | 0.20 | ビルドアップ発生 極小 |
| 17 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | 0.45 | O ₂ /N ₂ | 3/97 | 0.23 | ビルドアップ発生 極小 |

表 3

| | T.P.No (表2対応) | ロ ー ル の 種 類 | | | ビルドアップの発生 および ロールの状況 |
|-------------|------------------|--|--------------------------------|---------------|----------------------------|
| | | 代表的組成 | プラズマ 作動ガス | 被覆中の 金属Cr量 | |
| 本 発 明 | 16 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | Ar/O ₂ | 0.20% | 3000時間で発生なし |
| | 17 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | N ₂ /O ₂ | 0.23% | 3000時間で発生なし |
| | 14 | 50Cr ₂ O ₃ (混合) 50Al ₂ O ₃ | N ₂ /O ₂ | 0.35% | 3000時間で発生なし |
| 比 較 例 | 15 | 50Cr ₂ O ₃ (固溶体) 50Al ₂ O ₃ | Ar/H ₂ | 1.00% | 2500時間でビルドアップ が発生した |
| | — | 耐 熱 鋳 鋼 | — | — | 1300時間でビルドアップ が発生した |

第 1 頁の続き

| | | | |
|--------|-----|-----|--|
| ⑦発 明 者 | 内 林 | 哲 夫 | 北九州市八幡東区西本町 4 丁目 15 番 6 号 富士岐工産株式 会社内 |
| ⑦発 明 者 | 坂 田 | 一 則 | 北九州市八幡東区西本町 4 丁目 15 番 6 号 富士岐工産株式 会社内 |
| ⑦発 明 者 | 玉 卷 | 雅 弘 | 堺市石津北町 90 番地 日本研磨材工業株式会社内 |
| ⑦発 明 者 | 藤 井 | 莊 一 | 堺市石津北町 90 番地 日本研磨材工業株式会社内 |